

21.06.2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

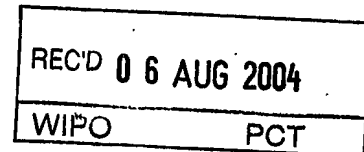
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 9月29日

出願番号  
Application Number: 特願2003-337536  
[ST. 10/C]: [JP 2003-337536]

出願人  
Applicant(s): 三井化学株式会社

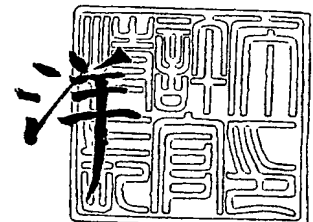


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月23日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P0002613  
【提出日】 平成15年 9月29日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内  
    【氏名】 依田 真樹  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内  
    【氏名】 豊田 英雄  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内  
    【氏名】 菅 広次郎  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内  
    【氏名】 宇於崎 浩隆  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000005887  
    【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号  
    【氏名又は名称】 三井化学株式会社  
    【代表者】 中西 宏幸  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 005278  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

次の (i) ~ (i x) で規定されるポリエチレン系ワックス。

(i) エチレンと炭素原子数 3 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンとの共重合体であり、

(i i) 135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.15 ~ 0.50 dl/g、

(i i i) ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) で測定された重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) の比 ( $M_w/M_n$ ) が 2.6 ~ 4.0 の範囲、

(i v) ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) で測定された z 平均分子量 ( $M_z$ ) と重量平均分子量 ( $M_w$ ) の比 ( $M_z/M_w$ ) が 1.5 ~ 2.0 の範囲、

(v) 密度が 880 ~ 910 kg/m<sup>3</sup>、

(v i) 軟化点が 110℃以下、

(v i i) アセトン抽出量が 6 重量%以下、

(v i i i) 針入硬度が 15 dmm 以下、及び

(i x) 軟化点 ( $T_s/^\circ\text{C}$ ) と針入度 ( $Y/\text{dmm}$ ) が下記の関係式 (I) を満足する  
$$-0.53 T_s + 62 > Y > -0.53 T_s + 53 \quad (I)$$

## 【請求項 2】

上記ポリエチレン系ワックスが、メタロセン系触媒により製造されたものであることを特徴とする請求項 1 に記載のポリエチレン系ワックス。

【書類名】明細書

【発明の名称】低収縮率かつ高硬度なポリエチレン系ワックス

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリエチレン系ワックスに関する。さらに詳しくは、低収縮率かつ高硬度でべたつきの少ないポリエチレン系ワックスに関する。

【背景技術】

【0002】

現在、ポリエチレン系ワックスは種々の分散剤、改質剤、インキ添加剤、静電複写用トナー離型剤などの用途に広く利用されている。また、最近では、ホットメルト、ロストワックスなどの用途において特に低収縮率、高硬度であり、べたつきが少ないポリエチレン系ワックスが要望されている。

【0003】

ところでポリエチレン系ワックスを製造する方法としては、一般的には高圧ラジカル法、またはチーグラー系触媒、メタロセン系触媒、フェノキシイミン系触媒等の遷移金属触媒を用いる中低圧法、高分子量のオレフィン系重合体を加熱減成して製造する方法などが挙げられる（例えば特開平1-132608号公報、特開昭62-129303号公報、特開2001-002731号公報、特開平3-287609号公報）。これらにはエチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合体からなるポリエチレン系ワックスが示されているが、ワックスの収縮率とそれに大きな影響を及ぼす分子量分布については何ら開示されていない。また、特開昭62-129303号公報にはべたつきを低減させるために、分子量分布の狭いポリエチレン系ワックスが開示されているが、単に分子量分布の狭いポリエチレン系ワックスは収縮率が非常に大きく、上記のホットメルト、ロストワックスのような用途には不適當である。また、特開平1-132608号公報に開示されているような単に特定組成の低軟化点、または低密度のポリエチレン系ワックスは、収縮特性、硬度、べたつきが上記用途における要求を満たすのかどうか明らかではない。

【特許文献1】特開平1-132608号公報

【特許文献2】特開昭62-129303号公報

【特許文献3】特開2001-002731号公報

【特許文献4】特開平3-287609号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の課題は、ホットメルト、ロストワックスなどの用途に好適に使用できる低収縮率、高硬度であり、べたつきが少ないポリエチレン系ワックスを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは鋭意検討の結果、特定の、組成、極限粘度、分子量分布、密度、アセトン抽出量、軟化点及び針入硬度を有し、さらに針入硬度と軟化点が特定の関係式を満足するポリエチレン系ワックスが上記課題を達成することを見出し、本発明に到達した。

【0006】

すなわち、本発明は次の(i)～(ix)で規定されるポリエチレン系ワックスである。

(i) エチレンと炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンとの共重合体であり、

(ii) 135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.15～0.50 dl/g、

(iii) ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)で測定された重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が2.6～4.0の範囲、

(iv) ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)で測定されたz平均分子量(Mz)と重量平均分子量(Mw)の比(Mz/Mw)が1.5～2.0の範囲、

- (v) 密度が  $880 \sim 910 \text{ kg/m}^3$ 、  
(v i) 軟化点が  $110^\circ\text{C}$  以下、  
(v i i) アセトン抽出量が 6 重量% 以下、  
(v i i i) 針入硬度が  $15 \text{ dmm}$  以下、及び  
(i x) 軟化点 ( $T_s/^\circ\text{C}$ ) と針入度 ( $Y/\text{dmm}$ ) が下記の関係式 (I) を満足する  
$$-0.53 T_s + 62 > Y > -0.53 T_s + 53 \quad (\text{I})$$

**【発明の効果】****【0007】**

本発明に係るポリエチレン系ワックスは、低収縮率、高硬度であり、べたつきが少なく、ホットメルト、ロストワックスなどの用途に好適に使用できる。

**【発明を実施するための最良の形態】****【0008】**

以下に本発明のポリエチレン系ワックスについて説明する。

**【0009】**

本発明のポリエチレン系ワックスとしては、エチレンと炭素原子数 3～20 の  $\alpha$ -オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンとの共重合体である。ここで  $\alpha$ -オレフィンとして好ましくは炭素原子数 3～10 の  $\alpha$ -オレフィンであり、より好ましくは炭素原子数 3～8 の  $\alpha$ -オレフィンであり、特に好ましくはプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンである。

**【0010】**

本発明のポリエチレン系ワックスは、 $135^\circ\text{C}$  デカリン中で測定した極限粘度  $[\eta]$  が  $0.15 \sim 0.50 \text{ dl/g}$ 、好ましくは  $0.20 \sim 0.40 \text{ dl/g}$  の範囲にある。 $[\eta]$  が上記範囲内にあると、べたつきが少なく、かつ溶融すると低粘度で扱いやすい。

**【0011】**

本発明のポリエチレン系ワックスは、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) で測定された重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) の比 ( $M_w/M_n$ ) が  $2.6 \sim 4.0$  の範囲、さらに好ましくは  $2.6 \sim 3.5$  の範囲であり、かつゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) で測定された  $z$  平均分子量 ( $M_z$ ) と重量平均分子量 ( $M_w$ ) の比 ( $M_z/M_w$ ) が  $1.5 \sim 2.0$  の範囲である。ポリエチレン系ワックスの  $M_w/M_n$ 、及び  $M_z/M_w$  がこの範囲にあると収縮率と硬度のバランスに優れ、べたつきが少ない。

**【0012】**

本発明のポリエチレン系ワックスは密度勾配管法で測定した密度が  $880 \sim 910 \text{ kg/m}^3$ 、好ましくは  $890 \sim 905 \text{ kg/m}^3$  の範囲にある。ポリエチレン系ワックスの密度が上記範囲内にあると収縮率と硬度のバランスに優れる。

**【0013】**

本発明のポリエチレン系ワックスの軟化点は  $110^\circ\text{C}$  以下、好ましくは  $105^\circ\text{C}$  以下である。軟化点がこの範囲にあると、収縮率が小さく、また低温で低粘度であるためにホットメルト、ロストワックスなどの用途に好ましい。

**【0014】**

本発明のポリエチレン系ワックスの針入硬度は  $15 \text{ dmm}$  以下、好ましくは  $12 \text{ dmm}$  以下、さらに好ましくは  $10 \text{ dmm}$  以下である。針入硬度が  $15 \text{ dmm}$  以下であれば適度な強度を持つために、ホットメルト、ロストワックスなどの用途に好ましい。

**【0015】**

本発明のポリエチレン系ワックスの粉末 (2mm 角程度) のアセトン抽出量は 6 重量% 以下、好ましくは 4 重量% 以下である。アセトン抽出量がこの範囲にあると、べたつきが少ない。なお、アセトン抽出はソックスレーを用いて沸騰アセトンで 5 時間の抽出を行った。

**【0016】**

さらに本発明のポリエチレン系ワックスは軟化点 ( $T_s/^\circ\text{C}$ ) と針入度 ( $Y/\text{dmm}$ ) が下記の関係式 (I) を満足する。軟化点 ( $T_s/^\circ\text{C}$ ) と針入度 ( $Y/\text{dmm}$ ) が下記の

関係式 (I) を満たすと、ポリエチレン系ワックスは、その収縮率と強度のバランスに優れ、ホットメルト、ロストワックスなどの用途に好ましい。

【0017】

$$-0.53Ts + 62 > Y > -0.53Ts + 53 \quad (I)$$

本発明のエチレン系重合体の製造例を次に説明するが、これらの例に限定されるものではない。例えば周期表第4族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物及び／またはイオン化イオン性化合物とからなる以下のようなメタロセン系触媒を用いて製造される。

(メタロセン化合物)

メタロセン系触媒を形成するメタロセン化合物は、周期表第4族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物であり、具体的な例としては下記一般式 (1) で表される化合物が挙げられる。

【0018】



ここで、 $M^1$  は周期表第4族から選ばれる遷移金属、 $x$  は遷移金属  $M^2$  の原子価、 $L$  は配位子である。 $M^1$  で示される遷移金属の例としては、ジルコニウム、チタン、ハフニウムなどがある。 $L$  は遷移金属  $M^1$  に配位する配位子であって、そのうち少なくとも1個の配位子  $L$  はシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であって、このシクロペンタジエニル骨格を有する配位子は置換基を有していてもよい。シクロペンタジエニル骨格を有する配位子  $L$  としては、例えばシクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、 $n$ -または  $i$ -プロピルシクロペンタジエニル基、 $n$ -、 $i$ -、 $sec$ -または  $tert$ -ブチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、メチルベンジルシクロペンタジエニル基等のアルキルまたはシクロアルキル置換シクロペンタジエニル基；さらにインデニル基、4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、フルオレゲン原子またはトリアルキルシリル基などで置換されていてもよい。

【0019】

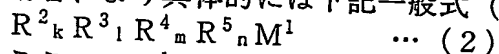
上記のメタロセン化合物が、配位子  $L$  としてシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を2個以上有する場合には、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子同士が、エチレン、プロピレン等のアルキレン基；イソプロピリデン、ジフェニルメチレン等の置換アルキレン基；シリレン基またはジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基等の置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。

【0020】

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子（シクロペンタジエニル骨格を有しない配位子） $L$  としては、炭素原子数1～12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、スルホン酸含有基（ $-SO_3R^1$ ）、ハロゲン原子または水素原子（ここで、 $R^1$  はアルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アリール基、ハロゲン原子で置換されたアリール基またはアルキル基で置換されたアリール基である。）などが挙げられる。

(メタロセン化合物の例-1)

上記一般式 (1) で表されるメタロセン化合物が、例えば遷移金属の原子価が4である場合、より具体的には下記一般式 (2) で表される。



ここで、 $M^1$  は周期表第4族から選ばれる遷移金属、 $R^2$  はシクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）、 $R^3$ 、 $R^4$  及び  $R^5$  はそれぞれ独立にシクロペンタジエニル骨格を有するかまたは有しない基（配位子）である。 $k$  は1以上の整数であり、 $k + l + m + n = 4$  である。

【0021】

$M^1$  がジルコニウムであり、かつシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を少なくとも

も2個含むメタロセン化合物の例を次に挙げる。ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(1-メチル-3-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(1,3-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドなど。

#### 【0022】

上記の化合物の中で、1,3-位置換シクロペンタジエニル基を1,2-位置換シクロペンタジエニル基に置き換えた化合物も用いることができる。

#### 【0023】

またメタロセン化合物の別の例としては、上記一般式(2)において、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 及び $R^5$ の少なくとも2個、例えば $R^2$ 及び $R^3$ がシクロペンタジエニル骨格を有する基(配位子)であり、この少なくとも2個の基がアルキレン基、置換アルキレン基、シリレン基または置換シリレン基などを介して結合されているブリッジタイプのメタロセン化合物を使用することもできる。このとき $R^4$ 及び $R^5$ は、それぞれ独立に、前述したシクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子Lと同様である。

#### 【0024】

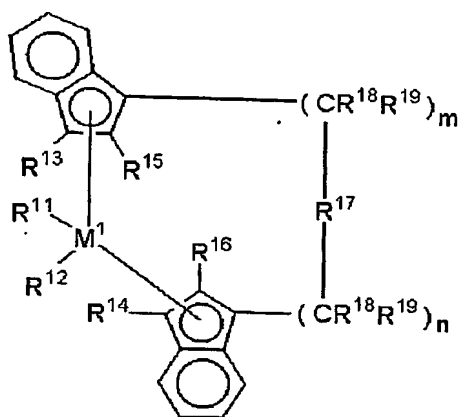
このようなブリッジタイプのメタロセン化合物としては、エチレンビス(インデニル)ジメチルジルコニウム、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリドなどが挙げられる。

(メタロセン化合物の例-2)

またメタロセン化合物の例としては、下記一般式(3)で表される特開平4-268307号公報記載のメタロセン化合物が挙げられる。

#### 【0025】

##### 【化1】



... (3)

#### 【0026】

ここで、 $M^1$ は周期表第4族遷移金属であり、具体的にはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムが挙げられる。

#### 【0027】

$R^{11}$ 及び $R^{12}$ は互いに同一でも異なってもよく、水素原子；炭素原子数1~10のアルキル基；炭素原子数1~10のアルコキシ基；炭素原子数6~10のアリール基；炭素原子数6~10のアリーロキシ基；炭素原子数2~10のアルケニル基；炭素原子数7~40のアリールアルキル基；炭素原子数7~40のアルキルアリール基；炭素原子数8~40のアリールアルケニル基；またはハロゲン原子であり、 $R^{11}$ 及び $R^{12}$ は、塩素原子であることが好ましい。

#### 【0028】

$R^{13}$ 及び $R^{14}$ は互いに同一でも異なってもよく、水素原子；ハロゲン原子；ハロゲ

ン化されていてもよい炭素原子数1～10のアルキル基；炭素原子数6～10のアリール基； $-N(R^{20})_2$ 、 $-SR^{20}$ 、 $-OSi(R^{20})_3$ 、 $-Si(R^{20})_3$ または $-P(R^{20})_2$ 基である。ここで、 $R^{20}$ はハロゲン原子、好ましくは塩素原子；炭素原子数1～10、好ましくは1～3のアルキル基；または炭素原子数6～10、好ましくは6～8のアリール基である。 $R^{13}$ 及び $R^{14}$ は、特に水素原子であることが好ましい。

## 【0029】

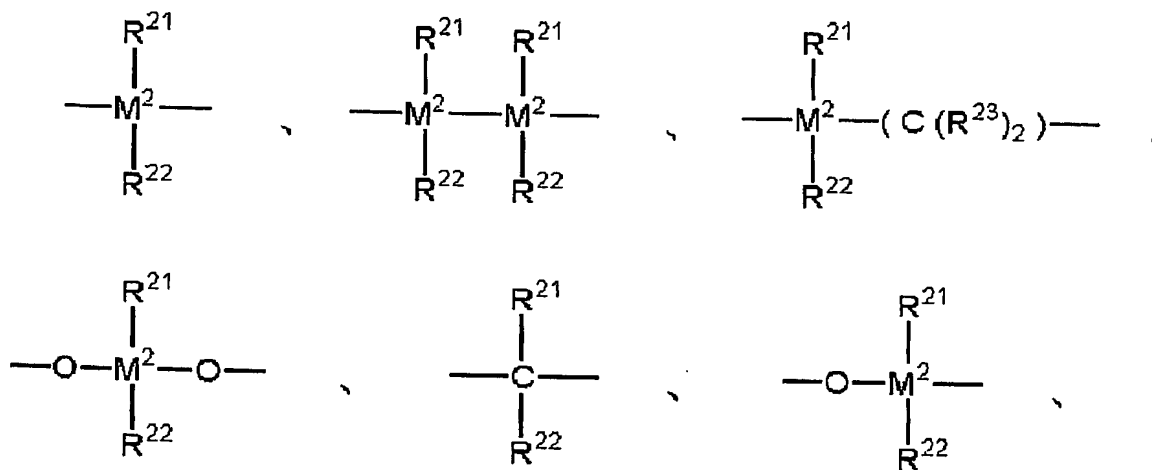
$R^{15}$ 及び $R^{16}$ は、水素原子が含まれないことを除き $R^{13}$ 及び $R^{14}$ と同じであって、互いに同じでも異なってもよく、好ましくは同じである。 $R^{15}$ 及び $R^{16}$ は、好ましくはハロゲン化されていてもよい炭素原子数1～4のアルキル基、具体的にはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、トリフルオロメチル等が挙げられ、特にメチルが好ましい。

## 【0030】

上記一般式(3)において、 $R^{17}$ は次の群から選ばれる。

## 【0031】

## 【化2】



## 【0032】

$=BR^{21}$ 、 $=AlR^{21}$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=SO_2$ 、 $=NR^{21}$ 、 $=CO$ 、 $=PR^{21}$ 、 $=P(O)R^{21}$ など。 $M^2$ はケイ素、ゲルマニウムまたは錫、好ましくはケイ素またはゲルマニウムである。ここで、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 及び $R^{23}$ は互いに同一でも異なってもよく、水素原子；ハロゲン原子；炭素原子数1～10のアルキル基；炭素原子数1～10のフルオロアルキル基；炭素原子数6～10のアリール基；炭素原子数6～10のフルオロアリール基；炭素原子数1～10のアルコキシ基；炭素原子数2～10のアルケニル基；炭素原子数7～40のアリールアルキル基；炭素原子数8～40のアリールアルケニル基；または炭素原子数7～40のアルキルアリール基である。「 $R^{21}$ と $R^{22}$ 」または「 $R^{21}$ と $R^{23}$ 」とは、それぞれそれらが結合する原子と一緒に環を形成してもよい。また、 $R^{17}$ は、 $=CR^{21}R^{22}$ 、 $=SiR^{21}R^{22}$ 、 $=GeR^{21}R^{22}$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=PR^{21}$ または $=P(O)R^{21}$ であることが好ましい。 $R^{18}$ 及び $R^{19}$ は互いに同一でも異なってもよく、 $R^{21}$ と同じものが挙げられる。 $m$ 及び $n$ は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ0、1または2、好ましくは0または1であり、 $m+n$ は0、1または2、好ましくは0または1である。

## 【0033】

上記一般式(3)で表されるメタロセン化合物の例としては、次の化合物が挙げられる。  
 rac-エチレン(2-メチル-1-インデニル)<sub>2</sub>-ジルコニウム-ジクロライド、  
 rac-ジメチルシリレン(2-メチル-1-インデニル)<sub>2</sub>-ジルコニウム-ジクロライドなど。これらのメタロセン化合物は、例えば、特開平4-268307号公報に記載の方法で製造することができる。

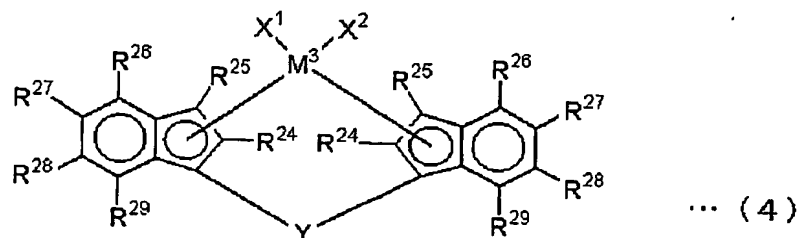
(メタロセン化合物の例-3)



また、メタロセン化合物としては、下記一般式(4)で表されるメタロセン化合物を用いることもできる。

【0034】

【化3】



【0035】

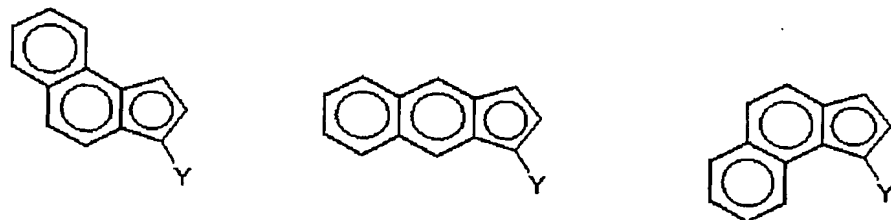
式(4)中、 $M^3$ は、周期表第4族の遷移金属原子を示し、具体的にはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムなどである。 $R^{24}$ 及び $R^{25}$ は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基を示す。 $R^{24}$ は炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチルまたはプロピルの炭素原子数1~3のアルキル基であることが好ましい。 $R^{25}$ は水素原子または炭化水素基が好ましく、特に水素原子、またはメチル、エチルもしくはプロピルの炭素原子数1~3のアルキル基であることが好ましい。 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ 及び $R^{29}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基を示す。これらの中では水素原子、炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基であることが好ましい。 $R^{26}$ と $R^{27}$ 、 $R^{27}$ と $R^{28}$ 、 $R^{28}$ と $R^{29}$ のうち少なくとも1組は、それらが結合している炭素原子と一緒に、単環の芳香族環を形成していてもよい。また芳香族環を形成する基以外に、炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基が2個以上ある場合には、これらが互いに結合して環状になっていてもよい。なお $R^{29}$ が芳香族基以外の置換基である場合、水素原子であることが好ましい。 $X^1$ 及び $X^2$ は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素原子含有基またはイオウ原子含有基を示す $Y$ は、炭素原子数1~20の2価の炭化水素基、炭素原子数1~20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^{30}-$ 、 $-P(R^{30})-$ 、 $-P(O)(R^{30})-$ 、 $-BR^{30}-$ または $-AlR^{30}-$ (ただし、 $R^{30}$ は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基)を示す。

【0036】

式(4)において、 $R^{26}$ と $R^{27}$ 、 $R^{27}$ と $R^{28}$ 、 $R^{28}$ と $R^{29}$ のうち少なくとも1組が互いに結合して形成する単環の芳香族環を含み、 $M^3$ に配位する配位子としては、次式で表されるものなどが挙げられる。

【0037】

【化4】



(式中、 $Y$ は前式に示したものと同一である。)

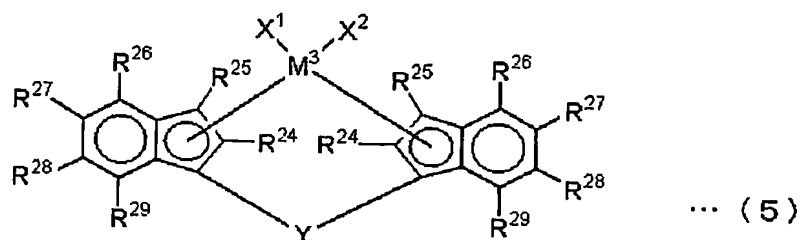
【0038】

(メタロセン化合物の例-4)

メタロセン化合物としては、また下記一般式(5)で表されるメタロセン化合物を用いることもできる。

【0039】

【化5】



【0040】

式(5)中、 $M^3$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ 及び $R^{29}$ は、上記一般式(4)と同じである。 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ 及び $R^{29}$ のうち、 $R^{26}$ を含む2個の基がアルキル基であることが好ましく、 $R^{26}$ と $R^{28}$ 、または $R^{28}$ と $R^{29}$ がアルキル基であることが好ましい。このアルキル基は、2級または3級アルキル基であることが好ましい。またこのアルキル基は、ハロゲン原子、ケイ素含有基で置換されていてもよく、ハロゲン原子、ケイ素含有基としては、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ で例示した置換基が挙げられる。 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ 及び $R^{29}$ のうち、アルキル基以外の基は、水素原子であることが好ましい。また $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ 及び $R^{29}$ は、これらから選ばれる2種の基が互いに結合して芳香族環以外の単環あるいは多環を形成していてもよい。ハロゲン原子としては、上記 $R^{24}$ 及び $R^{25}$ と同様のものが挙げられる。 $X^1$ 、 $X^2$ 及びYとしては、上記と同様のものが挙げられる。

【0041】

上記一般式(5)で表されるメタロセン化合物の具体的な例を次に示す。*rac*-ジメチルシリレンービス(4,7-ジメチルー1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンービス(2,4,7-トリメチルー1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンービス(2,4,6-トリメチルー1-インデニル)ジルコニウムジクロリドなど。

【0042】

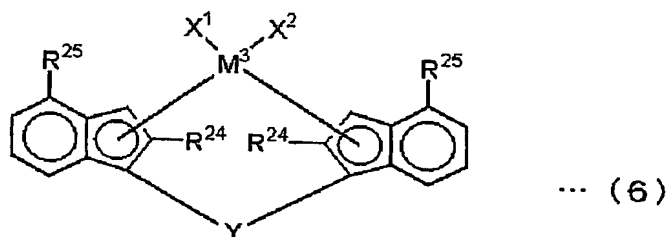
これらの化合物において、ジルコニウム金属を、チタニウム金属、ハフニウム金属に置換えた遷移金属化合物を用いることもできる。遷移金属化合物は、通常ラセミ体として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。

(メタロセン化合物の例-5)

メタロセン化合物として、下記一般式(6)で表されるメタロセン化合物を使用することもできる。

【0043】

【化6】



【0044】

式(6)中、 $M^3$ 、 $R^{24}$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ 及びYは、上記一般式(4)と同じである。 $R^{24}$ は炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチル、プロピルまたはブチルの炭素原子数1~4のアルキル基であることが好ましい。 $R^{25}$ は、炭素原子数6~16のアリール基を示す。 $R^{25}$ はフェニル、ナフチルであることが好ましい。アリール基は、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基または炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基

で置換されていてもよい。 $X^1$ 及び $X^2$ としては、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基であることが好ましい。

#### 【0045】

上記一般式(6)で表されるメタロセン化合物の具体的な例を次に示す。rac-ジメチルシリレンービス(4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-メチル-4-( $\alpha$ -ナフチル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-メチル-4-( $\beta$ -ナフチル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-メチル-4-(1-アントリル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドなど。またこれら化合物において、ジルコニウム金属をチタニウム金属またはハフニウム金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

(メタロセン化合物の例-6)

またメタロセン化合物として、下記一般式(7)で表されるメタロセン化合物を用いることもできる。



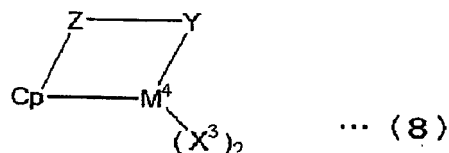
ここで、 $M^4$ は周期表第4族またはランタニド系列の金属である。Laは非局在化 $\pi$ 結合基の誘導体であり、金属 $M^4$ 活性サイトに拘束幾何形状を付与している基である。 $X^3$ は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数20以下の炭化水素基、20以下のケイ素を含有するシリル基または20以下のゲルマニウムを含有するゲルミル基である。

#### 【0046】

この化合物の中では、次式(8)で示される化合物が好ましい。

#### 【0047】

##### 【化7】



#### 【0048】

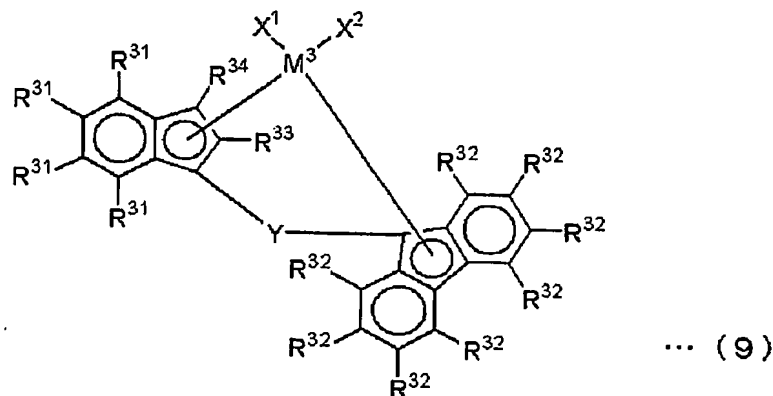
式(8)中、 $M^4$ は、チタン、ジルコニウムまたはハフニウムである。 $X^3$ は上記一般式(7)で説明したものと同様である。Cpは $M^4$ に $\pi$ 結合しており、かつ置換基Zを有する置換シクロペンタジエニル基である。Zは酸素、イオウ、ホウ素または周期表第4族の元素(例えばケイ素、ゲルマニウムまたは錫)である。Yは窒素、リン、酸素またはイオウを含む配位子であり、ZとYとで縮合環を形成していてもよい。このような式(8)で表されるメタロセン化合物の具体的な例を次に示す。(ジメチル( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)シラン)チタンジクロリド、(( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイル)チタンジクロリドなど。またこのメタロセン化合物において、チタンをジルコニウムまたはハフニウムに置き換えた化合物を挙げることができる。

(メタロセン化合物の例-7)

またメタロセン化合物としては、下記一般式(9)で表されるメタロセン化合物を使用することもできる。

#### 【0049】

【化8】

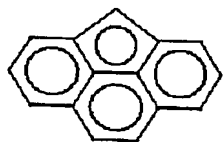


【0050】

式(9)中、 $M^3$ は周期表第4族の遷移金属原子であり、具体的には、チタニウム、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。 $R^{31}$ は互いに同一でも異なってもよく、そのうち少なくとも1個が炭素原子数11~20のアリール基、炭素原子数12~40のアリールアルキル基、炭素原子数13~40のアリールアルケニル基、炭素原子数12~40のアルキルアリール基またはケイ素含有基であるか、または $R^{31}$ で示される基のうち隣接する少なくとも2個の基が、それらの結合する炭素原子とともに、単数または複数の芳香族環または脂肪族環を形成している。この場合、 $R^{31}$ により形成される環は、 $R^{31}$ が結合する炭素原子を含んで全体として炭素原子数が4~20である。アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アルキルアリール基及び芳香族環、脂肪族環を形成している $R^{31}$ 以外の $R^{31}$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~10のアルキル基またはケイ素含有基である。 $R^{32}$ は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数6~20のアリール基、炭素原子数2~10のアルケニル基、炭素原子数7~40のアリールアルキル基、炭素原子数8~40のアリールアルケニル基、炭素原子数7~40のアルキルアリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。また、 $R^{32}$ で示される基のうち隣接する少なくとも2個の基が、それらの結合する炭素原子とともに、単数または複数の芳香族環または脂肪族環を形成している。この場合、 $R^{32}$ により形成される環は、 $R^{32}$ が結合する炭素原子を含んで全体として炭素原子数が4~20であり、芳香族環、脂肪族環を形成している $R^{32}$ 以外の $R^{32}$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~10のアルキル基またはケイ素含有基である。なお、 $R^{32}$ で示される2個の基が、単数または複数の芳香族環または脂肪族環を形成して構成される基にはフルオレニル基が次式のような構造になる態様も含まれる。

【0051】

【化9】



【0052】

$R^{32}$ は、水素原子またはアルキル基であることが好ましく、特に水素原子またはメチル、エチル、プロピルの炭素原子数1~3の炭化水素基であることが好ましい。このような置換基として $R^{32}$ を有するフルオレニル基としては、2,7-ジアルキルフルオレニル基が好適な例として挙げられ、この場合の2,7-ジアルキルのアルキル基としては、炭素原子数1~5のアルキル基が挙げられる。また、 $R^{31}$ と $R^{32}$ は、互いに同一でも異なってもよい。 $R^{33}$ 及び $R^{34}$ は互いに同一でも異なってもよく、上記と同様の水素原

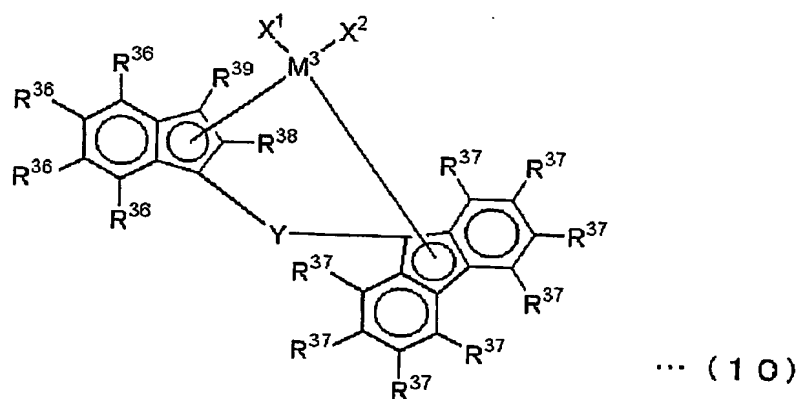
子、ハロゲン原子、炭素原子数 1～10 のアルキル基、炭素原子数 6～20 のアリール基、炭素原子数 2～10 のアルケニル基、炭素原子数 7～40 のアリールアルキル基、炭素原子数 8～40 のアリールアルケニル基、炭素原子数 7～40 のアルキルアリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。これらのうち、 $R^{33}$  及び  $R^{34}$  は、少なくとも一方が炭素原子数 1～3 のアルキル基であることが好ましい。 $X^1$  及び  $X^2$  は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1～20 の炭化水素基、炭素原子数 1～20 のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基もしくは窒素含有基、または  $X^1$  と  $X^2$  とから形成された共役ジエン残基である。 $X^1$  と  $X^2$  とから形成された共役ジエン残基としては、1,3-ブタジエン、2,4-ヘキサジエン、1-フェニル-1,3-ペンタジエン、1,4-ジフェニルブタジエンの残基が好ましく、これらの残基はさらに炭素原子数 1～10 の炭化水素基で置換されていてもよい。 $X^1$  及び  $X^2$  としては、ハロゲン原子、炭素原子数 1～20 の炭化水素基またはイオウ含有基であることが好ましい。 $Y$  は、炭素原子数 1～20 の 2 価の炭化水素基、炭素原子数 1～20 の 2 価のハロゲン化炭化水素基、2 価のケイ素含有基、2 価のゲルマニウム含有基、2 価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^{35}-$ 、 $-P(R^{35})-$ 、 $-P(O)(R^{35})-$ 、 $-BR^{35}-$  または  $-AlR^{35}-$  (ただし、 $R^{35}$  は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1～20 の炭化水素基、炭素原子数 1～20 のハロゲン化炭化水素基) を示す。これらの 2 価の基のうちでも、 $-Y-$  の最短連結部が 1 個または 2 個の原子で構成されているものが好ましい。また、 $R^{35}$  は、ハロゲン原子、炭素原子数 1～20 の炭化水素基、炭素原子数 1～20 のハロゲン化炭化水素基である。 $Y$  は、炭素原子数 1～5 の 2 価の炭化水素基、2 価のケイ素含有基または 2 価のゲルマニウム含有基であることが好ましく、2 価のケイ素含有基であることがより好ましく、アルキルシリレン、アルキルアリールシリレンまたはアリールシリレンであることが特に好ましい。

(メタロセン化合物の例 - 8)

またメタロセン化合物としては、下記一般式 (10) で表されるメタロセン化合物を用いることもできる。

【0053】

【化 10】



【0054】

式 (10) 中、 $M^3$  は周期表第 4 族の遷移金属原子であり、具体的にはチタニウム、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。 $R^{36}$  は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1～10 のアルキル基、炭素原子数 6～10 のアリール基、炭素原子数 2～10 のアルケニル基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。なお、上記アルキル基及びアルケニル基は、ハロゲン原子で置換されていてもよい。 $R^{36}$  はこれらのうち、アルキル基、アリール基または水素原子であることが好ましく、特にメチル、エチル、 $n$ -プロピル、 $i$ -プロピルの炭素原子数 1～3 の炭化水素基、フェニル、 $\alpha$ -ナフチル、 $\beta$ -ナフチルなどのアリール基または水素原子であることが好ましい。 $R^{37}$  は互いに同一でも

異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数6~20のアリール基、炭素原子数2~10のアルケニル基、炭素原子数7~40のアリールアルキル基、炭素原子数8~40のアリールアルケニル基、炭素原子数7~40のアルキルアリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。なお、上記アルキル基、アリール基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アルキルアリール基は、ハロゲンが置換していてもよい。 $R^{37}$ はこれらのうち、水素原子またはアルキル基であることが好ましく、特に水素原子またはメチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*tert*-ブチルの炭素原子数1~4の炭化水素基であることが好ましい。また、上記 $R^{36}$ と $R^{37}$ は、互いに同一でも異なってもよい。 $R^{38}$ 及び $R^{39}$ は、いずれか一方が炭素原子数1~5のアルキル基であり、他方は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数2~10のアルケニル基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。これらのうち、 $R^{38}$ 及び $R^{39}$ は、いずれか一方がメチル、エチル、プロピルなどの炭素原子数1~3のアルキル基であり、他方は水素原子であることが好ましい。 $X^1$ 及び $X^2$ は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基もしくは窒素含有基、または $X^1$ と $X^2$ とから形成された共役ジエン残基である。これらのうち、ハロゲン原子または炭素原子数1~20の炭化水素基であることが好ましい。 $Y$ は、炭素原子数1~20の2価の炭化水素基、炭素原子数1~20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^{40}-$ 、 $-P(R^{40})-$ 、 $-P(O)(R^{40})-$ 、 $-BR^{40}-$ または $-AlR^{40}-$ （ただし、 $R^{40}$ は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基）を示す。これらのうち $Y$ は、炭素原子数1~5の2価の炭化水素基、2価のケイ素含有基または2価のゲルマニウム含有基であることが好ましく、2価のケイ素含有基であることがより好ましく、アルキルシリレン、アルキルアリールシリレンまたはアリールシリレンであることが特に好ましい。

## 【0055】

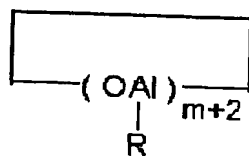
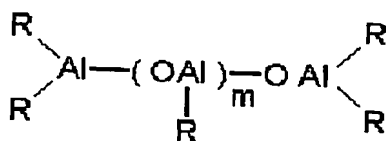
以上に説明したメタロセン化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いられる。またメタロセン化合物は、炭化水素またはハロゲン化炭化水素などに希釈して用いてもよい。

(有機アルミニウムオキシ化合物)

有機アルミニウムオキシ化合物は、公知のアルミノオキサンであってもよく、またベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。このような公知のアルミノオキサンは、具体的には次式で表される。

## 【0056】

## 【化11】



## 【0057】

ここで、 $R$ はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭化水素基であり、好ましくはメチル基、エチル基、特に好ましくはメチル基であり、 $m$ は2以上、好ましくは5~40の整数である。

## 【0058】

アルミノオキサンは式 $(OAl(R'))$ で表されるアルキルオキシアルミニウム単位及び式 $(OAl(R''))$ で表されるアルキルオキシアルミニウム単位（ここで、 $R'$ 及び $R''$ は $R$ と同様の炭化水素基を例示することができ、 $R'$ 及び $R''$ は相異なる基を表す

。)からなる混合アルキルオキシアルミニウム単位から形成されていてもよい。なお有機アルミニウムオキシ化合物は、少量のアルミニウム以外の金属の有機化合物成分を含有していてもよい。

(イオン化イオン性化合物)

イオン化イオン性化合物(イオン性イオン化合物、イオン性化合物と称される場合もある)としては、ルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物及びカルボラン化合物を例示することができる。ルイス酸としては、 $BR_3$  (Rは、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。)で表される化合物が挙げられる。ルイス酸の具体的なものとしては、トリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロンなどが挙げられる。

【0059】

上記イオン性化合物としては、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフォニウム塩などが挙げられる。イオン性化合物としてのトリアルキル置換アンモニウム塩としては、トリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。イオン性化合物としてのジアルキルアンモニウム塩としては、ジ(1-プロピル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。

【0060】

上記イオン性化合物としては、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどを挙げることもできる。

【0061】

上記ボラン化合物としては、デカボラン(9);ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ノナボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]デカボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ドデカハイドライドドデカボレート)ニッケル酸塩(III)などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0062】

上記カルボラン化合物としては、4-カルバノナボラン(9)、1,3-ジカルバノナボラン(8)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ウンデカハイドライド7-カルバウンデカボレート)ニッケル酸塩(IV)などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0063】

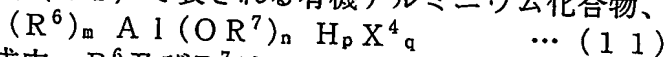
このようなイオン化イオン性化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いられる。

【0064】

またメタロセン系触媒を形成するに際しては、有機アルミニウムオキシ化合物及び/またはイオン化イオン性化合物とともに、以下のような有機アルミニウム化合物を用いてもよい。

(有機アルミニウム化合物)

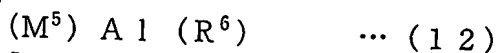
必要に応じて用いられる有機アルミニウム化合物としては、分子内に少なくとも1個のAl-炭素結合を有する化合物が使用できる、このような化合物としては、例えば下記一般式(11)で表される有機アルミニウム化合物、



(式中、 $R^6$ 及び $R^7$ は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子を通常1~15個、

好ましくは1～4個含む炭化水素基である。 $X^4$ はハロゲン原子である。 $m$ は $0 < m \leq 3$ 、 $n$ は $0 \leq n < 3$ 、 $p$ は $0 \leq p < 3$ 、 $q$ は $0 \leq q < 3$ を満たす数であって、しかも $m+n+p+q=3$ である。)及び下記一般式(12)で表される第1属金属とアルミニウムとの錯アルキル化物などが挙げられる。

【0065】



(式中、 $M^5$ はLi、NaまたはKであり、 $R^6$ は上記一般式(11)の $R^6$ と同じである。)

(重合)

本発明で用いられるポリエチレン系ワックスは、上記メタロセン系触媒の存在下に、エチレンを通常液相で単独重合するか、またはエチレンと炭素原子数3～10の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる少なくとも1種以上の $\alpha$ -オレフィンとを通常液相で共重合させることにより得られる。この際、一般に炭化水素溶媒が用いられるが、 $\alpha$ -オレフィンを溶媒として用いてもよい。なお、ここで用いる各モノマーは、前述した通りである。

【0066】

重合方法は、ポリエチレン系ワックスがヘキサン等の溶媒中に粒子として存在する状態で重合する懸濁重合、溶媒を用いずに重合する気相重合、そして140℃以上の重合温度で、ポリエチレン系ワックスが溶剤と共存または単独で溶解した状態で重合する溶液重合が可能であり、その中でも溶液重合が経済性と品質の両面で好ましい。

【0067】

重合反応は、バッチ法あるいは連続法いずれの方法で行ってもよい。重合をバッチ法で実施するに際しては、上記の触媒成分は次に説明する濃度下で用いられる。重合系内のメタロセン化合物の濃度は、通常0.00005～0.1ミリモル/リットル(重合容積)、好ましくは0.0001～0.05ミリモル/リットルである。有機アルミニウムオキシ化合物は、重合系内のメタロセン化合物中の遷移金属に対するアルミニウム原子のモル比( $Al$ /遷移金属)で、1～10000、好ましくは10～5000の量で供給される。イオン化イオン性化合物は、重合系内のメタロセン化合物に対するイオン化イオン性化合物のモル比(イオン化イオン性化合物/メタロセン化合物)で表して、0.5～20、好ましくは1～10の量で供給される。また有機アルミニウム化合物が用いられる場合には、通常約0～5ミリモル/リットル(重合容積)、好ましくは約0～2ミリモル/リットルとなるような量で用いられる。

【0068】

重合反応は、通常温度が $-20 \sim +150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 120^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $0 \sim 100^\circ\text{C}$ で、圧力が0を超えて7.8MPa(80kgf/cm<sup>2</sup>、ゲージ圧)以下、好ましくは0を超えて4.9MPa(50kgf/cm<sup>2</sup>、ゲージ圧)以下の条件下に行われる。重合に際して、エチレン及び必要に応じて用いられる $\alpha$ -オレフィンは、上記した特定組成のポリエチレン系ワックスが得られるような量割合で重合系に供給される。また重合に際しては、水素などの分子量調節剤を添加することもできる。このようにして重合させると、生成した重合体は通常これを含む重合液として得られるので、常法により処理するとポリエチレン系ワックスが得られる。重合反応は、特に(メタロセン化合物の例-6)で示したメタロセン化合物を含む触媒の使用が好ましい。

【0069】

[実施例]

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

なお、以下に記載するポリエチレン系ワックスの物性は以下のようにして測定した。

極限粘度  $[\eta]$  : 極限粘度  $[\eta]$  は、ASTM D1601に従って測定した。

$M_w/M_n$  : GPCによって測定された重量平均分子量( $M_w$ )と数平均分子量( $M_n$ )の比( $M_w/M_n$ )を評価した。GPCの測定装置はAlliance 2000(Waters社)を使用し、カラムにはTSK gel GMH<sub>6</sub>-HT×2+TSK gel



GMH<sub>6</sub>-HTL×2 (それぞれ7.5mm I. D. ×30cm、東ソー社) を使用し、移動相にはo-ジクロロベンゼン (和光純薬 特級試薬) を使用した。測定は、カラム温度140℃、移動相流速1.0mL/minの条件下で実施し、検出には示差屈折計を用いた。分子量校正には単分散ポリスチレンを用いた。

M<sub>z</sub>/M<sub>w</sub> : 上記のM<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>と同様の方法によって、z平均分子量(M<sub>z</sub>)と重量平均分子量(M<sub>w</sub>)の比(M<sub>z</sub>/M<sub>w</sub>)を評価した。

密度 : 密度は、JIS K6760に従って測定した。

軟化点 : 軟化点は、JIS K2207に従って測定した。

収縮率 : 180℃で溶融させたポリエチレン系ワックスを金型(約12cm(X)×約1cm(Y)×約1cm(Z)の長方体)約に注ぎ、そのまま25℃の恒温室に24時間放置した。次に固化したポリエチレン系ワックス取り出し、寸法測定用模型とした。収縮率は寸法測定用模型のX部の長さをノギスで測定し、金型の寸法との差から求めた。

#### 【0070】

針入硬度 : 針入硬度は、JIS K2207に従って測定した。

アセトン抽出量 : アセトン抽出量は次のように測定した。まず、円筒ろ紙(ADVANTEC No-84)にポリエチレン系ワックスの粉末(2mm角程度)約10gを加え計量した。次に200ml丸底フラスコに沸石を入れ計量した。フラスコに150mlのアセトンを入れ、ソックスレー抽出を5時間行なった。抽出液をエバポレートし、エバポレート後の丸底フラスコと抽出残の入った円筒ろ紙を80℃にセットした真空乾燥機で、約3時間乾燥させた。抽出物の入った丸底フラスコと抽出残の円筒ろ紙をそれぞれ計量した。各計量結果より、抽出量を算出した。

#### 【実施例1】

##### 【0071】

メタロセン触媒を用いて、次のようにしてポリエチレン系ワックスを合成した。十分に窒素置換した内容積2リットルのSUS製オートクレーブにヘキサン920ml及び1-ブテン80mlを装入し、水素を0.95kg/cm<sup>2</sup>(ゲージ圧)となるまで導入した。次いで系内の温度を150℃に昇温した後、トリイソブチルアルミニウム0.3ミリモル、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート0.004ミリモル、(t-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル-η<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル)シランチタンジクロライド(シグマアルドリッチ社製)0.02ミリモルをエチレンで圧入することにより重合を開始した。その後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を30kg/cm<sup>2</sup>(ゲージ圧)に保ち、150℃で20分間重合を行なった。

##### 【0072】

少量のエタノールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応のエチレン及び1-ブテンをパージした。得られたポリマー溶液を、100℃減圧下で一晩乾燥した。その結果、表1に示したように[η]=0.24dl/g、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>=3.1、M<sub>z</sub>/M<sub>w</sub>=1.6、密度が902kg/m<sup>3</sup>、軟化点が98℃、アセトン抽出量が4.4重量%、針入硬度が6dmm、収縮率が0.70であるポリエチレン系ワックス(サンプル1)を42.5g得た。

#### 【実施例2】

##### 【0073】

実施例1において、ヘキサン910ml及び1-ブテンを90mlとして装入し、水素を0.88kg/cm<sup>2</sup>(ゲージ圧)となるまで導入した以外は実施例1と同様にして重合を行なった。その結果、表1に示したように[η]=0.39dl/g、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>=3.6、M<sub>z</sub>/M<sub>w</sub>=1.7、密度が895kg/m<sup>3</sup>、軟化点が93℃、アセトン抽出量が2.9重量%、針入硬度が7dmm、収縮率が0.34であるポリエチレン系ワックス(サンプル2)を36.2g得た。

#### 【実施例3】

##### 【0074】

実施例 1 において、ヘキサン 915 ml 及び 4-メチル-1-ペンテンを 85 ml として装入し、水素を  $0.93 \text{ kg/cm}^2$  (ゲージ圧) となるまで導入した以外は実施例 1 と同様にして重合を行なった。その結果、表 1 に示したように  $[\eta]=0.22 \text{ dl/g}$ 、 $M_w/M_n=2.9$ 、 $M_z/M_w=1.6$ 、密度が  $903 \text{ kg/m}^3$ 、軟化点が  $103^\circ\text{C}$ 、アセトン抽出量が 4.2 重量%、針入硬度が 5 dmm、収縮率が 0.82 であるポリエチレン系ワックス (サンプル 3) を 52.2 g 得た。

## 【実施例 4】

## 【0075】

実施例 1 において、ヘキサン 910 ml 及び 4-メチル-1-ペンテンを 90 ml として装入し、水素を  $0.88 \text{ kg/cm}^2$  (ゲージ圧) となるまで導入した以外は実施例 1 と同様にして重合を行なった。その結果、表 1 に示したように  $[\eta]=0.36 \text{ dl/g}$ 、 $M_w/M_n=3.0$ 、 $M_z/M_w=1.6$ 、密度が  $882 \text{ kg/m}^3$ 、軟化点が  $91^\circ\text{C}$ 、アセトン抽出量が 2.3 重量%、針入硬度が 10 dmm、収縮率が 0.25 であるポリエチレン系ワックス (サンプル 4) を 44.1 g 得た。

## 【0076】

## 【比較例 1】

エチレン・1-ブテン共重合体 (三井化学製、タフマー A20090) を単軸押出機に供給し、 $400^\circ\text{C}$  で押し出しながら加熱減成させた。その結果、表 1 に示したように  $[\eta]=0.24 \text{ dl/g}$ 、 $M_w/M_n=2.4$ 、 $M_z/M_w=1.6$ 、密度が  $901 \text{ kg/m}^3$ 、軟化点が  $94^\circ\text{C}$ 、アセトン抽出量が 4.8 重量%、針入硬度が 13 dmm、収縮率が 1.32 であるポリエチレン系ワックス (サンプル 5) を得た。

## 【0077】

## 【比較例 2】

高圧法ポリエチレン系ワックス (イーストマンケミカル製、エポーレン C-10P) の物性は、 $[\eta]=0.36 \text{ dl/g}$ 、 $M_w/M_n=3.6$ 、 $M_z/M_w=3.3$ 、密度が  $906 \text{ kg/m}^3$ 、軟化点が  $104^\circ\text{C}$ 、アセトン抽出量が 5.1 重量%、針入硬度が 6 dmm、収縮率が 0.98 であった。

表 1 に実施例及び比較例で説明したポリエチレン系ワックスの物性を記載した。

## 【0078】

## 【表 1】

表 1. ポリエチレン系ワックスの物性

サンプル名	実施例				比較例	
	1	2	3	4	5	C-10P
$[\eta]/\text{dl} \cdot \text{g}^{-1}$	0.24	0.39	0.22	0.36	0.24	0.36
$M_w/M_n$	3.1	3.6	2.9	3.0	2.3	3.6
$M_z/M_w$	1.6	1.7	1.6	1.6	1.6	3.3
密度/ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	902	895	903	882	901	906
軟化点/ $^\circ\text{C}$	98	93	103	91	94	104
アセトン抽出量/重量%	4.4	2.9	4.2	2.3	4.8	5.1
針入硬度/dmm	6	7	5	10	13	6
収縮率/%	0.70	0.34	0.82	0.25	1.32	1.08

## 【産業上の利用可能性】

## 【0079】

本発明のポリエチレン系ワックスは、低収縮率、高硬度であり、べたつきも少ない。したがって、ホットメルト、ロストワックスなどの用途に好適に使用できる。

## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 ホットメルト、ロストワックスなどの用途に好適に使用できる低収縮率、高硬度であり、べたつきが少ないポリエチレン系ワックスを提供する。

【解決手段】 次の (i) ~ (ix) で規定されるポリエチレン系ワックス。

(i) エチレンと炭素原子数 3 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンとの共重合体であり、

(ii) 135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.15~0.50 dl/g、

(iii) ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) で測定された重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) の比 ( $M_w/M_n$ ) が2.6~4.0の範囲、

(iv) ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) で測定されたz平均分子量 ( $M_z$ ) と重量平均分子量 ( $M_w$ ) の比 ( $M_z/M_w$ ) が1.5~2.0の範囲、

(v) 密度が880~910 kg/m<sup>3</sup>、

(vi) 軟化点が110℃以下、

(vii) アセトン抽出量が6重量%以下、

(viii) 針入硬度が15 dmm以下、及び

(ix) 軟化点 ( $T_s$ /℃) と針入度 ( $Y$ /dmm) が下記の関係式 (I) を満足する  
$$-0.53 T_s + 62 > Y > -0.53 T_s + 53 \quad (I)$$

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 3 7 5 3 6

ページ : 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 8 8 7 ]

1. 変更年月日  
[変更理由]

1 9 9 7 年 1 0 月 1 日

住 所  
氏 名

名称変更

東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号  
三井化学株式会社

2. 変更年月日  
[変更理由]

2 0 0 3 年 1 1 月 4 日

住 所  
氏 名

住所変更

東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号  
三井化学株式会社